



2514  
Nov  
Nov

PCT/CN01/00972

# 证 明

REC'D 21 DEC 2001	
WIPO	PCT

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 06 15

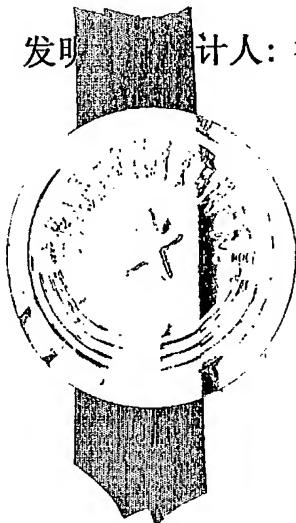
申 请 号： 00 1 09220.0

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 一种全硫化热塑性弹性体及其制备方法

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司  
北京化工研究院

发明人： 乔金梁；刘铁群；张晓红；高建明；魏根栓；张师军；宋  
志海；李久强；庄得川



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2001 年 8 月 1 日



00-05-15

5

## 权 利 要 求 书

1. 一种全硫化热塑性弹性体, 其特征在于该种全硫化热塑性弹性体中的橡胶相平均粒径 $\leq 1\mu$ , 其中橡胶相与塑料的体积比为 30:70~75:25。
2. 根据权利要求 1 所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述橡胶相平均粒径 $\leq 0.5\mu$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述橡胶相与塑料的体积比为 50:50~75:25。
4. 根据权利要求 1 所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述橡胶相的凝胶含量以重量比计 $\geq 60\%$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述橡胶相的凝胶含量以重量比计 $\geq 75\%$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述全硫化热塑性弹性体的主体塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种: 聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砜。
7. 根据权利要求 1 所述的全硫化热塑性弹性体, 其特征在于所述全硫化热塑性弹性体的橡胶相包括以下橡胶的至少一种: 天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶或丙烯酸酯橡胶。
8. 一种根据权利要求 1~7 之任一项所述的全硫化热塑性弹性体的制备方法, 其特征在于将平均粒径 $\leq 1\mu$ 的全硫化粉末橡胶与塑料通过橡塑共混设备共混而制得全硫化热塑性弹性体, 全硫化粉末橡胶与塑料的体积比为 30:70~75:25。
9. 根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于所述全硫化粉末橡胶的平均粒径 $\leq 0.5\mu$ 。
10. 根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于所述全硫化粉末橡胶包括以下物质的至少一种: 全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶或全硫化粉末丙烯酸酯橡胶。
11. 根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于所述全硫化粉末橡胶以干燥的交联粉末形态或未干燥的交联乳液形态与塑料共混。



00-05-15

6

## 说明书

### 一种全硫化热塑性弹性体及其制备方法

本发明涉及热塑性弹性体,进一步的说,本发明涉及利用共混法制得的一种全硫化热塑性弹性体和这种全硫化热塑性弹性体的制备方法。

全硫化热塑性弹性体是八十年代发展的新型材料,是由弹性体与刚性塑料在一定的条件下,通过机械共混的方法来制备的。它兼有塑料和橡胶特性:在常温下显示橡胶高弹性,高温下又能塑化成型。全硫化热塑性弹性体在相态上是完全交联了的橡胶相分散在塑料基质中。由于橡胶相已经交联,所以全硫化热塑性弹性体的强度、弹性、耐热性及抗压缩永久变形性都比未交联的热塑性弹性体要有很大的提高。同时,耐化学品以及加工稳定性有明显改善,而且橡塑共混比可在较大范围内变更,使材料在性能上有更大的调节余地。

在现有技术中全硫化热塑性弹性体是用动态硫化法来制备的。如文献:科技期刊《合成橡胶工业》,1986年5期361~364页,“动态全硫化乙丙橡胶/聚烯烃共混热塑性弹性体”;科技期刊《化工进展》,1987年5期16~19页,“聚烯烃型全硫化热塑性弹性体的发展”;朱玉俊编著,“弹性体的力学改性”,北京科学技术出版社,335~395页(1992年)所述的所谓动态硫化法是指橡胶与塑料共混时,借助交联剂和强烈的剪切应力作用进行硫化反应的过程。其技术关键是在硫化尚未结束之前混合不能停止,并且要有足够的硫化剂用量以保证橡胶能够完全硫化。

由于传统的动态硫化法是在共混的过程中对橡胶相进行完全硫化,对交联剂、共混温度、剪切速率、共混时间及相互间的配合等都有很高的要求,而且还需要特殊的共混设备,所以该法的生产成本很高,生产工艺比较复杂,不好控制橡胶相的平均粒径及交联度。在制备饱和橡胶(如丙烯酸酯橡胶、硅橡胶)型全硫化热塑性弹性体方面存在困难,且对设备要求较高。对于全硫化热塑性弹性体来说,橡胶相粒径对其物性影响极大,橡胶相粒径越小,材料的拉伸强度越高及断裂伸长率越高,其加工性能也越好。动态硫化法制备的全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径大小主要依靠机械共混剪切与化学交联反应之间的平衡来决定,所以橡胶相粒径难以做到很小。如 Coran, A.Y., et al., Rubb.Chem.Technol., 53(1), 141(1980)所述,动态硫化法制备的全硫化热塑性



00.06.15

7

弹性体的橡胶相平均粒径为  $1\mu\sim 2\mu$ 。

本发明的目的是为了提供一种橡胶相粒径 $\leq 1\mu$ 的全硫化热塑性弹性体。

本发明的另一个目的是提供所述全硫化热塑性弹性体的制备方法。该方法使用通用的橡塑共混设备，工艺简单，对于橡胶相的粒径和交联度可控性好。

本发明的全硫化热塑性弹性体是这样实现的：

本发明的全硫化热塑性弹性体的分散相即橡胶相平均粒径 $\leq 1\mu$ ，优选为 $\leq 0.5\mu$ 。其中橡胶相与塑料主体的体积比为 30：70~75：25，其优选为 50：50~75：25。该全硫化热塑性弹性体橡胶相的凝胶含量以重量比计达 60%以上，优选 75%以上。

该种全硫化热塑性弹性体的主体塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砒等；橡胶相包括以下橡胶的至少一种：天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶或丙烯酸酯橡胶等。

本发明全硫化热塑性弹性体的制备方法是：利用橡塑加工中通常的共混法，将平均粒径 $\leq 1\mu$ 的全硫化粉末橡胶与塑料通过橡塑共混设备共混造粒而制得全硫化热塑性弹性体。其中全硫化粉末橡胶的平均粒径优选为 $\leq 0.5\mu$ 。全硫化粉末橡胶与塑料的体积比为 30：70~75：25，其优选为 50：50~75：25。在共混过程中可以将粉末橡胶和塑料一次性共混挤出，也可以将一部分粉末橡胶与塑料共混制成母粒，然后再与剩下的粉末橡胶进行二次共混挤出。

在制备本发明的全硫化热塑性弹性体时，主体塑料可以包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺或聚砒等。

本发明的制备方法中全硫化粉末橡胶是按照本发明人于 1999 年 12 月 3 日申请的中国专利 99125530.5 所制备的粉末橡胶，可包括以下全硫化粉末橡胶的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶或全硫化粉末丙烯酸酯橡胶等。



00-05-15

8

此种全硫化粉末橡胶的凝胶含量以重量比计达 60%以上，更优为 75%以上

在本制备方法中，根据加工需要全硫化粉末橡胶可以以干燥的交联粉末形态或以未干燥的交联乳液形态加入。

在制备过程中，物料的共混温度即为普通塑料加工中所用的共混温度，可根据基体塑料的熔融温度而定，应该在既保证基体塑料完全熔融又不会使塑料分解的范围内选择。此外，根据加工需要，可在共混物料中适量加入塑料加工的常规助剂和增容剂。

本制备方法中所使用的橡塑共混设备可以是开炼机，密炼机，单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等。

本发明的全硫化热塑性弹性体的橡胶相粒径比传统动态硫化方法所制得的全硫化热塑性弹性体的橡胶相粒径要小得多，故其拉伸强度及断裂伸长率得到很大提高，外观好且具有良好的加工性。本制备方法使用普通的橡塑共混设备，利用通常的共混挤出法制备，所以工艺简单、设备成本低、操作可控性好，适用于工业化大批量生产的要求。

下面结合实施例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制，本发明的范围在权利要求书中提出。

附图 1 为实施例 2 所得样品的透射电镜照片。

#### 实施例 1

将平均粒径约为  $0.1\mu$  的全硫化丁苯粉末橡胶(在兰化胶乳研制中心的丁苯-50 乳液中，按丁苯乳液干胶质量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥后得到)和聚丙烯(燕山石化，牌号 1300)以 70/30 的比例混合，再加入 0.5% 抗氧剂 1010，用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、190℃、190℃、190℃、190℃和 195℃(机头温度)。将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化丁苯橡胶/聚丙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。该热塑性弹性体的白度值为 35.57(GB2913-88)，可以方便地染成各种有色制品。

#### 实施例 2

将平均粒径约为  $0.1\mu$  的全硫化丁苯粉末橡胶(与实施例 1 中相同)和聚苯乙烯(燕山石化，牌号 666D)以 70/30 比例混合，用德国 WP 公司的 ZSK-25



00-05-15

9

型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、185℃、185℃、185℃、185℃和 190℃（机头温度）。将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化丁苯橡胶/聚苯乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 3

将实施例 2 中的聚苯乙烯改为高抗冲聚苯乙烯（燕山石化，牌号 492J），其余均与实施例 2 相同，测得的全硫化丁苯橡胶/高抗冲聚苯乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 4

将实施例 1 中的聚丙烯（牌号 1300）改为聚丙烯（燕山石化，牌号 1740），其余均与实施例 1 相同，测得的全硫化丁苯橡胶/聚丙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 5

将平均粒径约为  $0.15\mu$  全硫化羧基丁苯粉末橡胶（在燕山石化生产的牌号为 XSBRL-54B1 羧基丁苯乳液中，按羧基丁苯乳液干胶质量的 3%混入交联助剂丙烯酸异辛酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥得到）和尼龙 6（日本宇部兴产 1013B）以 75/25 的比例混合，用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：210℃、225℃、225℃、225℃、230℃和 225℃（机头温度）。将粒料分别用压片法和注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 6

除全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6 按 50/50 的比例混合外，其余均与实施例 5 相同，测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

### 实施例 7

采用与实施例 5 中相同的全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6，按 70/30 的比例混合，在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒，挤出温度为 160、190、230、225℃。将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化羧基



00-05-15

10

丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

#### 实施例 8

将平均粒径约为  $0.15\mu$  全硫化羧基丁苯粉末橡胶(除辐照剂量为 10Mrad 外, 其它与实施例 5 中所述相同) 和尼龙 6 (日本宇部兴产 1013B) 以 40/30 的比例混合, 在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒, 挤出温度为 160、190、230、225℃。然后在将所得粒料与前述羧基丁苯粉末橡胶以 70/30 的比例混合, 最终橡塑比例为 70:30。用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机各段温度分别为: 210℃、225℃、225℃、225℃、230℃和 225℃ (机头温度)。再将最后所得粒料用注塑法制成标准样条, 进行各项性能测试, 测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

#### 实施例 9

将平均粒径约为  $0.05\mu$  全硫化羧基丁腈粉末橡胶(在兰化胶乳研制中心生产的牌号为 XNBRL 的羧基丁腈乳液中, 按羧基丁腈乳液干胶质量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照硫化, 辐照剂量为 10Mrad, 经喷雾干燥后得到) 和尼龙 6 (日本宇部兴产 1013B) 以 70/30 的比例混合, 用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机各段温度分别为: 210℃、225℃、225℃、225℃、230℃和 225℃ (机头温度)。将粒料用注塑法制成标准样条, 进行各项性能测试, 测得的全硫化羧基丁腈橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

#### 实施例 10

将平均粒径约为  $0.5\mu$  全硫化天然橡胶粉末(在北京乳胶厂提供的天然橡胶乳液, 按天然橡胶乳液干胶质量的 5% 混入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照硫化, 辐照剂量为 15Mrad, 经喷雾干燥后得到) 和高密度聚乙烯树脂(北京助剂二厂生产, 牌号为 J-1) 以 70/30 的比例混合, 用 Brabender 捏合机共混 2 分钟, 捏合机油浴温度为: 160℃。所得样品用双辊开炼机成片 (温度: 160℃), 然后压片制样, 进行各项性能测试, 测得的全硫化天然橡胶/聚乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。



00-05-15

11

表 1

		拉伸断裂 强度 (MPa)	拉伸断裂 伸长率 (%)	拉伸永久 变形 (%)	100%定伸 强度 (MPa)	邵氏硬度
实施例 1		13.7	267	24	13.0	27 (HD)
实施例 2		10.1	90	25	-----	33 (HD)
实施例 3		8.6	89	18	-----	28 (HD)
实施例 4		8.7	273	17	8.1	21 (HD) 86 (HA)
实施 例 5	压 片	17.0	175	61	11.8	40 (HD)
	注 塑	16.4	216	101	10.5	40 (HD)
实施 例 6	压 片	29.4	188	96	23.2	----
	注 塑	27.6	200	129	22.5	56 (HD)
实施例 7		19.2	134	38	-----	39 (HD)
实施例 8		19.8	167	70	-----	46 (HD)
实施例 9		19.1	126	28	-----	40 (HD)
实施例 10		15.0	438	122	-----	86 (HA)
测试标准		ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D2240-95





00-05-15

12

说明书附图



图1